

10/506077

08 SEP 2004

78 Rec'd PCT/JP

08 SEP 2004

PCT/JP 03/02822

日本国特許庁

JAPAN PATENT OFFICE

10.03.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 3月29日

出願番号

Application Number:

特願2002-095470

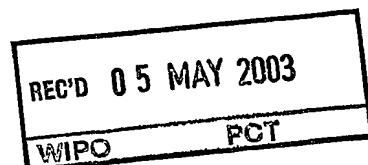
[ST.10/C]:

[JP2002-095470]

出願人

Applicant(s):

日本製紙株式会社

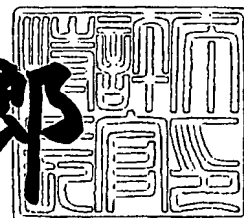


PRIORITY  
DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 4月15日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3027257

【書類名】 特許願

【整理番号】 4625

【あて先】 特許庁長官殿

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都北区王子 5 - 2 1 - 1   日本製紙株式会社   商品  
                                研究所内

    【氏名】 吉村 次郎

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都北区王子 5 - 2 1 - 1   日本製紙株式会社   商品  
                                研究所内

    【氏名】 近藤 登

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都北区王子 5 - 2 1 - 1   日本製紙株式会社   商品  
                                研究所内

    【氏名】 岩崎 和博

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都北区王子 5 - 2 1 - 1   日本製紙株式会社   商品  
                                研究所内

    【氏名】 吉田 義雄

【特許出願人】

    【識別番号】 000183484

    【氏名又は名称】 日本製紙株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100074572

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 河澄 和夫

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 012553

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9704982

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書  
【発明の名称】 インクジェット記録用紙  
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基紙の少なくともいずれか一方の面上に、アルミナとポリビニルアルコールとポリアリルアミン塩酸塩とを含有する記録層を設けたインクジェット記録用紙。

【請求項 2】 ポリアリルアミン塩酸塩の分子量が 2 0 0 0 ～ 1 0 0 0 0 であることを特徴とする請求項 1 に記載されたインクジェット記録用紙。

【請求項 3】 基紙の少なくともいずれか一方の面上に、アルミナとポリビニルアルコールとポリアリルアミン塩酸塩とを含有する塗工層を設け、前記塗工層上にポリビニルアルコールを凝固させる機能を有する処理液を塗布した後、前記塗工層が湿潤状態にある内に該層を加熱した鏡面仕上げ面に圧着して乾燥することにより、記録層を設けたことを特徴とするインクジェット記録用紙。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は染料インクおよび顔料インクを用いて記録するのに好適なインクジェット記録用紙に関し、特に、インク受容性に優れ、かつ経時で印字画像に色変化が少ないインクジェット記録用紙に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来技術】

近年、情報産業の急速な発展に伴い、種々の情報処理システムが開発されている。これに伴い、それぞれの情報システムに適した記録方法および装置も開発され、実用化されている。このような記録方法の中で、インクジェット記録方法は、種々の記録材料に記録できること、ハードが比較的安価であること、コンパクトであること、さらに静粛性が高いこと等によって、オフィスではもちろん、いわゆるホームユースにおいても広く用いられてきている。また、近年のインクジェットプリンターの高解像度化に伴い、いわゆる写真ライクな高画質記録物を得ることが可能となってきた。そして、ハード（装置）の発展に伴い、インクジェ

ット記録用の記録シートも各種開発されてきている。

【0003】

上記記録シートに要求される特性は一般的に、（１）速乾性があること（インクの吸収速度が大きいこと）、（２）インクドットの径が適正で均一であること（ニジミのないこと）、（３）粒状性が良好であること、（４）ドットの真円性が高いこと、（５）色濃度が高いこと、（６）彩度が高いこと（くすみのないこと）、（７）印画部の耐光性、耐水性が良好なこと、（８）長期間保存しても画像の色合いに変化が生じないこと、（９）記録シートの白色度が高いこと、（１０）記録シートの保存性が良好なこと、（１１）変形・寸法安定性が良好であること（カールが十分に小さいこと）、（１２）ハード走行性が良好であること等が挙げられる。さらに、いわゆる写真ライクな高画質記録物を得るために用いられるフォト光沢紙の用途では、上記に付け加えて、光沢性、表面の平滑性、銀塩写真に類似した印画紙状の風合い等も要求される。

【0004】

インクジェット記録に用いられる記録用シートとしては、例えば、特開昭5.5-51583号公報、同55-144172号公報、同55-150395号公報、同56-148582号公報、同56-148583号公報、同56-148584号公報、同56-148585号公報、同57-14091号公報、同57-38185号公報、同57-129778号公報、同57-129979号公報、同60-219084号公報、同60-245588号公報等に記載されている、シリカ等の顔料と水溶性バインダーとを、紙またはプラスチックフィルム等の支持体上に塗布したものが知られている。しかしながら、これら提案された記録シートにおいては、いずれも光沢性が非常に低く、フォト光沢紙の用途としては不十分であった。

【0005】

また、特開平2-276670号公報、同3-215082号公報、同3-281383号公報、同6-199035号公報等には、擬ベーマイトゾルと水溶性バインダーとを用いた記録用シートが提案されている。これらの記録シートは、光沢性の点である程度の要求特性を満たすものではあるが、擬ベーマイト粒子

の製造コストが高い点、塗布液の調製が困難な点等の課題が存在する。

【 0 0 0 6 】

さらに、特開平 4 - 2 2 3 1 9 0 号公報では、硼砂または硼酸を  $0.1 \text{ g/m}^2$  以上塗工してなる基紙に、 $5 \sim 20 \text{ g/m}^2$  の合成シリカ、およびポリビニルアルコール (PVA) からなる記録層が設けられたインクジェット記録用紙が提案されている。上記技術は、単にバインダ含有量が少ない記録層の塗膜強度を向上させることを目的としたものであり、光沢の点で劣るため、フォト光沢紙の用途としては不十分であった。

【 0 0 0 7 】

また、高画質のインクジェット記録用紙をキャストコート法により製造する方法は既に提案されている (特開昭 6 2 - 9 5 2 8 5 号、同 6 3 - 2 6 4 3 9 1 号、特開平 2 - 2 7 4 5 8 7 号、同 5 - 5 9 6 9 4 号各公報等)。

。これらの製造方法は、何れも合成シリカを主成分とする顔料、及び結着剤とからなる記録層を、未乾燥の湿潤状態にあるうちに加熱された鏡面仕上げ面に圧着して鏡面を写し取ると同時に乾燥させ、高光沢のキャストコート紙を得るものであるが、最表層の光沢感が低く、銀塩写真並の光沢感には程遠いものであった。

【 0 0 0 8 】

基紙の少なくとも一方の面に白色顔料等を添加したポリオレフィン被覆層を有する樹脂被覆紙 (いわゆるレジンコートペーパー) 上に、ポリビニルアルコール、ゼラチン等の親水性バインダーと無機微粒子を含有する記録層を設けた銀塩写真調のインクジェット記録用紙が提案されている (特開平 1 0 - 1 1 9 4 2 3 号公報、特開平 1 1 - 2 0 3 0 6 号公報等)。しかしながら、これらのインクジェット記録用紙の場合には、透気性のない樹脂被覆紙を支持体として用いるために、記録層を塗布した後の乾燥に時間がかかり、生産性が極めて低いという欠点があった。

【 0 0 0 9 】

また、インクジェット記録用シートには、インク中の染料成分を固定化する目的でアミノ基やアンモニウム塩を有する化合物、特にこれらを有する高分子化合物を添加することが広くおこなわれている。例えば、特開昭 6 0 - 8 3 8 8 2 号

公報、同64-75281号公報、同59-20696号公報等に記載されるジアリルアンモニウム塩誘導体の(共)重合体、特開昭61-61887号公報、同61-72581号公報等に記載されるアリルアミン塩共重合体、特開平6-340163号公報、同4-288283号公報、同9-300810号公報、同8-318672号公報、同10-272830号公報、特開昭63-115780号公報等に記載の、アンモニウム塩を有する(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド系(共)重合体、ビニルベンジルアンモニウム塩(共)重合体等のビニル(共)重合体、特開平10-44588号公報等に記載の変性ポリビニルアルコール(PVA)、特開平6-234268号公報、同11-277888等に記載のアミン・エピクロルヒドリン重付加体、特開平10-119418号公報等に記載のジハライド・ジアミン重付加体、特開平11-58934号公報、同11-28860等に記載のポリアミジンなど多くの化合物が用いられている。これらの化合物を用いることで染料の固定化を図り、ニジミの防止がなされている。

#### 【0010】

しかしながら、これらの化合物はいずれも基本的に水溶性高分子であるため、水溶性染料を完全に固定化することができず、特に高温高湿でのニジミ改良はいまだ不十分である。また、印画後直ちにクリヤーファイル等に保管すると、インク中の水分や、インク中に少量含有される高沸点溶剤(グリセリンやジエチレングリコール誘導体等)が残存したままの状態にあるため、やはり経時でのニジミや、色変化が発生してしまう。

#### 【0011】

本発明者等は銀塩写真並の光沢感を有するインクジェット記録用紙について種々検討した結果、基紙表面にポリビニルアルコールを含有する記録層を設けた後、この記録層をポリビニルアルコールを凝固させる機能を有する処理液で処理し、次いで、該記録層が湿潤状態にあるうちに加熱された鏡面仕上げ面に圧接させて乾燥することにより、銀塩写真並の光沢感を有するインクジェット記録用媒体とすることができることを既に見出している。しかしながら、この場合に、印画後直ちにクリヤーファイル等に保管するとにじみは発生しないが、経時で色変化

が発生する。特に複数色の網点より形成される混合色部分が著しかった。

#### 【 0 0 1 2 】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記従来における諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。すなわち本発明は、インクジェット記録後、高温高湿環境下に長期間保存された場合でも、経時の色変化を生ずることなく、安定に画像を保持し得るインクジェット記録用シートを提供することにある。

#### 【 0 0 1 3 】

##### 【課題を解決する手段】

本発明の上記の目的は、基紙の少なくともいずれか一方の面上に、アルミナとポリビニルアルコールとポリアリルアミン塩酸塩とを含有する記録層を設けたインクジェット記録用紙によって達成された。また、ポリアリルアミン塩酸塩の分子量が2000～10000であることが好ましい。

さらに、基紙の少なくともいずれか一方の面上に、アルミナとポリビニルアルコールとポリアリルアミン塩酸塩とを含有する塗工層を設け、前記塗工層上にポリビニルアルコールを凝固させる機能を有する処理液を塗布した後、前記塗工層が湿潤状態にある内に該層を加熱した鏡面仕上げ面に圧着して乾燥することにより、記録層を設けることにより、銀塩写真並の光沢感を付与することが可能となる。

#### 【 0 0 1 4 】

##### 【発明の実施の形態】

本発明で使用される基紙とは木材セルロース繊維を原料とする紙（塗工紙、未塗工紙等）のことである。この紙の原料パルプとしては、化学パルプ（針葉樹の晒または未晒クラフトパルプ、広葉樹の晒または未晒クラフトパルプ等）、機械パルプ（グランドパルプ、サーモメカニカルパルプ、ケミサーモメカニカルパルプ等）、脱墨パルプ等を単独または任意の割合で混合して使用することが可能である。尚、前記紙のpHは、酸性、中性、アルカリ性のいずれでも良い。また、紙中に填料を含有させることによって紙の不透明度を向上させることが好ましい。上記填料は、水和珪酸、ホワイトカーボン、タルク、カオリン、クレー、炭酸



カルシウム、酸化チタン、合成樹脂填料等、公知の填料の中から適宜選択して使用することができる。

#### 【0015】

本発明における記録層は、アルミナとポリビニルアルコールとポリアリルアミン塩酸塩を含有する。上記アルミナは、水酸化アルミニウムを焼成する等によって得られるアルミニウムの酸化物である。アルミナの結晶形態は数多く知られており、例えば $\alpha$ -アルミナ、 $\beta$ -アルミナ、 $\gamma$ -アルミナ等をあげることができる。本発明においては発色性を向上させるという点で、特に $\gamma$ -アルミナが好ましく用いられる。

アルミナの粒子径やBET比表面積は必要に応じて適宜選択することが出来るが、平均粒子径が $1.0 \sim 4.0 \mu\text{m}$ のアルミナを用いることが好ましく、特に $1.5 \sim 3.3 \mu\text{m}$ の平均粒子径を有するものが好ましい。なお、アルミナの平均粒子径は、レーザー回折・散乱法により測定できる。

#### 【0016】

アルミナの平均粒子径が小さくなると、白紙部の光沢度（以下、白紙光沢度という）が高くなる一方、インク吸収性が低下する傾向となる。また、これらの平均粒子径が大きくなると、インク吸収性は向上するが、白紙光沢度が低下する傾向となる。

なお、本発明の効果を損なわない範囲で、アルミナ顔料を混合することも可能である。具体的な例としては、水酸化アルミニウム、カオリン、タルク、シリカ、コロイダルシリカ、炭酸カルシウム、二酸化チタン、クレー、酸化亜鉛等が挙げられ、これらを単独で又は複数混合してもよい。

#### 【0017】

本発明における記録層は、バインダーとしてポリビニルアルコールを含有する。ポリビニルアルコールを用いることにより、記録層の透明度が向上すると共に銀塩写真に近い光沢感が得られるだけでなく、印字濃度が向上し、鮮やかな記録画像を得ることができる。本発明においては、ポリビニルアルコールと共に、本発明の効果を損なわない範囲で、酸化澱粉、エステル化澱粉等の澱粉類、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロース誘導体、ポ

リビニルピロリドン、カゼイン、ゼラチン、大豆タンパク、スチレン-アクリル樹脂及びその誘導体、スチレン-ブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン、酢酸ビニルエマルジョン、塩化ビニルエマルジョン、ウレタンエマルジョン、尿素エマルジョン、アルキッドエマルジョン及びこれらの誘導体等を併用しても良い。

## 【 0 0 1 8 】

バインダーの配合量は必要な記録層強度が得られる限り特に限定されるものではないが、顔料 1 0 0 重量部に対して 5 重量部～3 0 重量部であることが好ましく、2 0 重量部以下であることがより好ましい。バインダーの配合量が少ないと記録層の強度が低下しやすく、多いとインク吸収性が低下しやすい。また、ポリビニルアルコールの配合量が少ないと白紙光沢が出にくい傾向にあるため、記録層のバインダー成分中のポリビニルアルコールは、3 0 重量%以上であることが好ましく、特に 5 0 重量%以上配合することが好ましい。

## 【 0 0 1 9 】

本発明においては、記録層中にポリアリルアミン塩酸塩を含有する。ポリアリルアミンは側鎖に第 1 アミノ基を有する水溶性のカチオンポリマーであり、塩酸塩他各種タイプがある。

本発明において、ポリアリルアミン塩酸塩を用いたときに高温高湿環境下での色変化が抑制される理由は定かではないが、インクジェット記録が、インク中の着色成分とアルミナとポリアリルアミン塩酸塩がコンプレックスを作りインクの着色成分の定着性が飛躍的に向上するためと考えられる。

記録層塗料の塗工適性を向上する観点から、分子量が 2 0 0 0 ～1 0 0 0 0 のポリアリルアミン塩酸塩を用いることが好ましい。

## 【 0 0 2 0 】

本発明における記録層は、ポリビニルアルコールを凝固させる機能を有する処理液（以下凝固液ともいう）によって処理される。ポリビニルアルコールを凝固させる機能を有する化合物の例としては、ほう酸及びほう酸塩を挙げることができる。処理液中にほう酸塩を単独で用いた場合には、ほう酸塩と記録層中のポリビニルアルコールとの凝固作用が強すぎ、加熱された鏡面ドラムにプレスロール

を介して湿潤状態の記録層を圧接させて乾燥した場合に、十分にドラム表面の光沢面を写し取ることが出来ず、良好な光沢面を得ることが難しい。

#### 【 0 0 2 1 】

一方、処理液中にほう酸を単独で用いた場合には、記録層中のポリビニルアルコールとほう酸との凝固作用が充分でないために処理液付与ロールに軟凝固の記録層が付着することがあり、良好な凝固状態の記録層を得ることが難しい。処理液中のほう酸濃度を上げることにより、ポリビニルアルコールの凝固作用を強くしようとしても、ほう酸の溶解度が低いために所望の硬さに凝固させることは困難である。

#### 【 0 0 2 2 】

前記の理由から、本発明においてはほう酸塩又はほう酸を単独で含有する処理液を用いるより、ほう酸塩とほう酸とを混合した処理液を用いることが好ましい。このようにすることにより、ポリビニルアルコールの凝固状態が調整しやすくなるので、良好な光沢感を有するインクジェット記録用紙を得ることが容易となる。

#### 【 0 0 2 3 】

処理液中のほう酸塩とほう酸の配合比は、無水物換算後の重量比で、ほう酸塩／ほう酸＝ $1/4 \sim 2/1$ の間であることが好ましい。ほう酸塩とほう酸の配合比が $1/4$ 未満では、ほう酸の割合が多くなりすぎるので、記録層中のポリビニルアルコールの凝固が不十分になり、処理液付与ロールに軟凝固の記録層が付着し、良好な湿潤状態の記録層を得ることが出来ないことがある。一方、ほう酸塩とほう酸の配合比が $2/1$ を越える場合には、記録層中のポリビニルアルコールが硬く凝固しすぎ、加熱された鏡面ドラムにプレスロールを介して湿潤状態の記録層を圧接させて乾燥した場合に、十分にドラム表面の光沢面を写し取ることが出来なくなり、良好な光沢面を得ることが難しくなることがある。

#### 【 0 0 2 4 】

本発明で用いられるほう酸塩としては、ほう砂、オルトほう酸塩、二ほう酸塩、メタほう酸塩、五ほう酸塩、および八ほう酸塩等を挙げることができる。なお、ほう酸塩は特にこれらに限定されるものではないが、コスト、入手性等の観点

からは、ほう砂を用いることが好ましい。処理液中のほう酸塩及びほう酸の濃度は必要に応じて適宜調整することができるが、処理液中のほう酸塩とほう酸の濃度の合計が、無水物換算で1～8%の範囲であることが好ましい。ほう酸塩及びほう酸の濃度、特にほう酸塩の濃度が高すぎるとポリビニルアルコールの凝固が強くなりすぎ、白紙光沢度が低下する傾向にある。また、濃度が高いと処理液中にほう酸が析出しやすくなるので、処理液の安定性が悪くなる。

## 【0025】

記録層用塗工液および処理液には必要に応じて剥離剤を添加することが出来る。添加する剥離剤の融点は90～150℃であることが好ましく、特に95～120℃であることが好ましい。上記の範囲においては剥離剤の融点が鏡面仕上げの金属表面温度とほぼ同等であるため、剥離剤としての能力が最大限に発揮される。剥離剤は、上記特性を有している限り特に限定されるものではない。

## 【0026】

本発明で使用する記録層用塗工液及び処理液には、必要に応じて顔料分散剤、保水剤、増粘剤、消泡剤、防腐剤、着色剤、耐水化剤、湿潤剤、蛍光染料、紫外線吸収剤、カチオン性高分子電解質等を適宜添加することができる。

## 【0027】

本発明においては、処理液を塗布した後の湿潤状態の記録層を、加熱した鏡面仕上げ面に圧着し乾燥することにより、記録層表面に光沢を付与する。処理液を塗布する際の記録層は、湿潤状態であっても乾燥状態であっても良いが、特に前者（記録層が湿潤状態である内に処理液を塗布する）の場合には鏡面仕上げ面を写し取りやすく、表面の微小な凹凸を少なくすることができるので、銀塩写真並の光沢感を得やすい。

## 【0028】

支持体上に記録層を設ける方法としては、ブレードコーター、エアナイフコーター、ロールコーター、ブラッシュコーター、キスコーター、スクイズコーター、カーテンコーター、ダイコーター、バーコーター、グラビアコーター、コンマコーター等の公知の塗工機を用いた方法の中から適宜選択すれば良い。処理液を塗布する方法は、記録層に塗布できる限り特に制限されず、公知の方法（例えば

ロール方式、スプレー方式、カーテン方式等)の中から適宜選択して用いることができる。

#### 【0029】

記録層の塗工量は、原紙の表面を覆い、かつ十分なインク吸収性が得られる範囲で任意に調整することができるが、印字濃度及びインク吸収性を両立させる観点から、片面当たり、固形分換算で $5 \sim 30 \text{ g/m}^2$ であることが好ましく、生産性を加味すると $10 \sim 25 \text{ g/m}^2$ であることが特に好ましい。 $30 \text{ g/m}^2$ を超えると鏡面ドラムからの剥離性が低下し、塗工した記録層が鏡面ドラムに付着するなどの問題を生じる。塗工量を多く必要とする場合には、支持体と記録層の間にアンダーコート層を設けても良い。

#### 【0030】

##### 【発明の効果】

本発明のインクジェット記録用紙は、銀塩写真並の光沢感を有すると共に、高温高湿の環境下において印字物を保存した際に単色部の色変化がない保存性が良好なインクジェット記録を実現することができる。

#### 【0031】

##### 【実施例】

以下、本発明を実施例によって更に詳述するが、本発明はこれによって限定されるものではない。又、特に断らない限り、以下に記載する「部」及び「%」は、それぞれ「重量部」及び「重量%」を示す。なお、以下に記載したB型粘度はB型回転粘度計(VISCOMETER、TOKIMEC INC)にて液温 $23^{\circ}\text{C}$ の粘度を測定した。測定した。

#### 【0032】

##### 実施例1.

叩解度 $285 \text{ ml}$ の広葉樹晒クラフトパルプ(L-BKP)100部からなるパルプに、タルク10部、硫酸アルミニウム1.0部及び、合成サイズ剤0.1部、歩留向上剤0.02部を添加したパルプスラリーから支持体を抄紙機で抄紙した。この支持体の少なくとも片面に、ゲートロール装置によって片面当りの乾燥塗工量が $0.5 \text{ g/m}^2$ となるようにデンプンを塗工すると同時に、一方の面に

ブレード方式で下記の塗工液Aをアンダーコート層として、乾燥塗工量が $7\text{ g/m}^2$ となるように塗工して、坪量 $190\text{ g/m}^2$ のインクジェット記録用紙用原紙を得た。

## 【0033】

この原紙のアンダーコート層上に、下記の塗工液Bを、乾燥塗工量が $20\text{ g/m}^2$ となるようにロールコーターを用いて塗工し、塗工された記録層が湿潤状態にあるうちに、凝固液Cを用いて凝固させ、次いでプレスロールを介して $105^\circ\text{C}$ に加熱した鏡面ドラム表面に圧着して鏡面を写し取り、 $210\text{ g/m}^2$ のインクジェット記録用紙を得た。このときの記録層の乾燥時間は20秒であった。塗工液BのB型粘度は $1650\text{ mPa}\cdot\text{s}$ で塗工性は良好だった。

## 【0034】

塗工液A：合成シリカ（ファインシールX-37：株式会社トクヤマ社製の商品名）100部にSBラテックス（LX438C：住友化学工業株式会社製の商品名）5部、ポリビニルアルコール（PVA117：株式会社クラレ社製の商品名）20部、及びサイズ剤（ポリマロン360：荒川化学工業株式会社製の商品名）5部を配合して濃度20%の水性塗工液を調製した。

## 【0035】

塗工液B：顔料として、高純度アルミナ（UA5605：昭和電工株式会社製の商品名）50部と高純度アルミナ（AKP-G015：住友化学工業株式会社製の商品名）50部、結着剤としてポリビニルアルコール（PVA224：株式会社クラレ製の商品名）を13部、ポリアリルアミン塩酸塩として分子量3000のポリアリルアミン塩酸塩（PAA-HC1-03：日東紡製の商品名）3部及び消泡剤0.2部を配合して濃度28%の塗工液を調製した。

## 【0036】

凝固液C：ほう砂を無水物分で1.7%とほう酸を5%、硝酸マグネシウム6水和物を無水物分で3%、剥離剤（FL-48C：東邦化学工業社製の商品名）0.2%を配合して、濃度9.9%の凝固液を調製した。

## 【0037】

## 実施例 2

塗工液 B の染料定着剤を分子量 5 0 0 0 のポリアリルアミン塩酸塩 (P A A - H C 1 - 0 5 : 日東紡製の商品名) に変更し塗工液 B 2 として用いた以外は、実施例 1 と同様にインクジェット記録用紙を作製した。塗工液 B 2 の B 型粘度は 1 9 6 0 m P a ・秒で塗工性は良好であった。

【 0 0 3 8 】

## 実施例 3

塗工液 B 1 のポリアリルアミン塩酸塩を分子量 1 0 0 0 のポリアリルアミン塩酸塩 (P A A - H C 1 - 0 1 : 日東紡製の商品名) に変更し塗工液 B 3 として用いた以外は、実施例 1 と同様にインクジェット記録用紙を作製した。しかし塗工液 B 3 の B 型粘度は 3 2 0 0 m P a ・秒と高く、塗工が困難であった。

## 実施例 4

塗工液 B 1 のポリアリルアミン塩酸塩を分子量 1 5 0 0 0 のポリアリルアミン塩酸塩 (P A A - H C 1 - 3 L : 日東紡製の商品名) に変更し塗工液 B 4 として用いた以外は、実施例 1 と同様にインクジェット記録用紙を作製した。しかし塗工液 B 4 の B 型粘度は 3 6 0 0 m P a ・秒と高く、塗工が困難であった。

【 0 0 3 9 】

## 比較例 1

塗工液 B 1 のポリアリルアミン塩酸塩をアクリルアンモニウム塩 (サフトマー S T 3 3 0 0 : 三菱化学製の商品名) に変更し塗工液 B 5 として用いた以外は、実施例 1 と同様にインクジェット記録用紙を作製した。塗工液 B 5 の B 型粘度は 1 0 8 0 m P a ・秒で塗工性は良好であった

## 比較例 2

塗工液 B 1 のポリアリルアミン塩酸塩を特殊変性ポリアミン樹脂 (P F 7 0 0 : 昭和高分子製の商品名) に変更し塗工液 B 6 として用いた以外は、実施例 1 と同様にインクジェット記録用紙を作製した。塗工液 B 6 の B 型粘度は 1 9 6 0 m P a ・秒で塗工性は良好であった。

## 比較例 3

塗工液 B 1 のポリアリルアミン塩酸塩をポリアミン樹脂 (A g e f l o c . A

50：チバススペシャルティケミカルズ製の商品名）に変更し塗工液B7として用いた以外は、実施例1と同様にインクジェット記録用紙を作製した。塗工液B7のB型粘度は950mPa・秒で塗工性は良好であった。

#### 【0040】

実施例1～4、比較例1～3で得られたインクジェット記録用紙について以下の方法で保存性を評価した。結果は表1にまとめた通りである。

##### （保存性評価）

インクジェットプリンター（PM-950C：セイコーエプソン（株）製の製品名）を用いて人物画像（日本規格協会 標準画像データ N1 ポートレート）を印字し、23℃、RH50%の環境下で1日間保存した後、高温高湿（40℃、RH90%）条件に3日間暴露し、処理前後の色差を測定した。測定部位は額の肌色部分と背景の灰色部分である。測定には、測色計（NF999：日本電色（株）製の製品名）を使用し、 $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$ を測定し、 $\Delta E^*$ 及び $\Delta a^*$ を算出した。 $\Delta E^*$ 及び $\Delta a^*$ の算出は、次式によった。

$$\Delta E^* = \left( (L_1^* - L_2^*)^2 + (a_1^* - a_2^*)^2 + (b_1^* - b_2^*)^2 \right)^{0.5}$$

$$\Delta a^* = a_2^* - a_1^*$$

なお、高温高湿処理前の測定値を $L_1^*$ 、 $a_1^*$ 、 $b_1^*$ 、高温高湿処理後の測定値を $L_2^*$ 、 $a_2^*$ 、 $b_2^*$ とする。

#### 【0041】



【表 1】

表 1

	カチオン性樹脂	額部色差		背景部色差	
		$\Delta E^*$	$\Delta a^*$	$\Delta E^*$	$\Delta a^*$
実施例 1	PAA-HCl-03	2.46	-0.35	1.84	0.36
実施例 2	PAA-HCl-05	2.72	-0.29	2.05	0.44
実施例 3	PAA-HCl-01	2.45	-0.38	1.81	0.33
実施例 4	PAA-HCl-3L	2.77	-0.27	2.06	0.46
比較例 1	サトマー ST3300	5.22	3.73	4.1	3.23
比較例 2	PF700	4.41	3.02	4.71	3.92
比較例 3	Agefloc A50	4.49	2.8	4.51	4.17

## 【0042】

表 1 から明らかなように、実施例 1～3 の本発明のインクジェット記録用紙では、額部および背景部の  $\Delta E^*$ 、 $\Delta a^*$  が比較例に対して、小さく高温高湿処理による色変化が小さくなっており、写真としてクリアファイルやアルバムに保管した時の変色の心配が無い。一方、記録層中にポリアリルアミン塩酸塩を含有しない比較例 1～3 では式差が大きく、高温高湿処理後の色合いが処理前に比較して、大きく異なっていた。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は、インクジェット記録後、高温高湿環境下に長期間保存された場合でも、経時での印字画像の色変化を生ずることなく、安定に画像を保持し、かつ銀塩写真並の光沢感を有するインクジェット記録用シートを提供する。

【解決手段】 基紙の少なくともいずれか一方の面上に、アルミナとポリビニルアルコールと分子量が2000～10000であるポリアリルアミン塩酸塩とを含有する記録層を設ける。記録層をキャストコート法で設けることで、銀塩写真並の光沢感を付与することができる。

【選択図】 なし

特 2002-095470

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-095470
受付番号	50200457245
書類名	特許願
担当官	第三担当上席 0092
作成日	平成14年 4月 1日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年 3月29日
-------	-------------

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000183484]

1. 変更年月日	1993年 4月 7日
[変更理由]	名称変更
住 所	東京都北区王子1丁目4番1号
氏 名	日本製紙株式会社